

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08151271 A**

(43) Date of publication of application: **11.06.96**

(51) Int. Cl.
C04B 35/622
C04B 35/10
C04B 35/48
C04B 35/64
H01M 8/02

(21) Application number: **07240293**
(22) Date of filing: **19.09.95**
(30) Priority: **27.09.94 JP 06231547**

(71) Applicant: **NIPPON SHOKUBAI CO LTD**
(72) Inventor: **HATA KAZUO**
AIKAWA NORIKAZU
IMAI HIDEKI
YASAKA TETSUYA

(54) **LARGE SIZE CERAMIC SHEET**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a large-sized ceramic sheet having more than 600cm², a thin thickness, reduced warpage and swell height, high surface flatness and high load-resistant strength and flexural strength.

CONSTITUTION: This ceramic sheet has more than 600cm² area, less than 1mm thickness and high flatness, preferably less than 100μm maximum swell height, less than 0.1% warpage. Further, this sheet scarcely causes breakage on the loading test when the sheet is placed between flat and dense alumina plates and loaded with 0.1kgf/cm². This sheet is obtained by placing the green sheet on or between porous sheets having 30-85% bulk

density based on the theoretical density and less than 5% thermal shrinkage up to the firing temperature so that the periphery of the green sheet may not protrude over, when the green sheet is fired to this ceramic sheet.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

✓ intrans
NO

Requested Patent: JP8151271

Title: LARGE SIZE CERAMIC SHEET

Abstracted Patent: JP8151271

Publication Date: 1996-06-11

Inventor(s): HATA KAZUO; AIKAWA NORIKAZU; IMAI HIDEKI; YASAKA TETSUYA

Applicant(s): NIPPON SHOKUBAI CO LTD

Application Number: JP19950240293 19950919

Priority Number(s):

IPC Classification: C04B35/622 ; C04B35/10 ; C04B35/48 ; C04B35/64 ; H01M8/02

Equivalents: JP2830796B2

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a large-sized ceramic sheet having more than 600cm² area, a thin thickness, reduced warpage and swell height, high surface flatness and high load-resistant strength and flexural strength.

CONSTITUTION: This ceramic sheet has more than 600cm² area, less than 1mm thickness and high flatness, preferably less than 100μm maximum swell height, less than 0.1% warpage. Further, this sheet scarcely causes breakage on the loading test when the sheet is placed between flat and dense alumina plates and loaded with 0.1kgf/cm². This sheet is obtained by placing the green sheet on or between porous sheets having 30-85% bulk density based on the theoretical density and less than 5% thermal shrinkage up to the firing temperature so that the periphery of the green sheet may not protrude over, when the green sheet is fired to this ceramic sheet.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-151271

(43) 公開日 平成8年(1996)6月11日

(51) IntCl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 35/622

35/10

35/48

C 0 4 B 35/ 00

G

35/ 10

Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-240293

(22) 出願日 平成7年(1995)9月19日

(31) 優先権主張番号 特願平6-231547

(32) 優先日 平6(1994)9月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 秦 和男

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 相川 規一

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 今井 秀樹

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(74) 代理人 弁理士 植木 久一

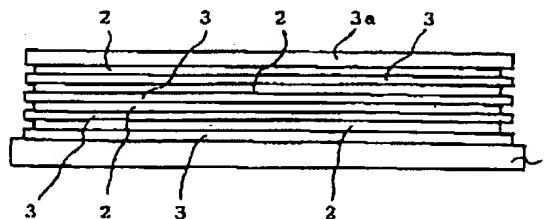
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 大版セラミックスシート

(57) 【要約】

【課題】 燃料電池の固体電解質膜等として優れた特性を有する平坦で強度特性の優れた大版セラミックスシートを提供すること。

【解決手段】 面積が600cm²以上で且つ厚さが1mm以下であり、好ましくは、最大うねり高さが100μm以下、反り量が0.1%以下で、本文記載の荷重負荷試験で割れを殆んど起こすことのない、平坦で強度特性に優れた大版薄肉のセラミックスシートを開示する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 面積が 600 cm^2 以上で且つ厚さが 1 mm 以下であることを特徴とする平坦な大版セラミックスシート。

【請求項2】 最大うねり高さが $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、反り量が 0.1% 以下である請求項1に記載の大版セラミックスシート。

【請求項3】 ジルコニア、アルミナ、窒化アルミニウムよりなる群から選択される少なくとも1種を主成分とするものである請求項1または2に記載の大版セラミックスシート。

【請求項4】 他の成分として、Y、Ce、Ca、Mg、Ti、Si、Alよりなる群から選択される少なくとも1種の金属の酸化物を含むものである請求項4に記載の大版セラミックスシート。

【請求項5】 立方晶のジルコニアを主成分とするものである請求項3または4に記載の大版セラミックスシート。

【請求項6】 下記の荷重負荷試験においても割れが殆んど生じないものである請求項5に記載の大版セラミックスシート。

(荷重負荷試験) セラミックスシートを、平滑面を有する緻密質アルミナ板に挟み込み、該セラミックスシート全面に対して均等に 0.1 kgf/cm^2 の荷重を加える。

【請求項7】 原料粉体の平均粒子径が $0.1\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ であり、且つ該粉体の 90 体積%以上が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子径を有するものである請求項1～6のいずれかに記載の大版セラミックスシート。

【請求項8】 燃料電池の固体電解質膜として使用されるものである請求項1～7のいずれかに記載の大版セラミックスシート。

【請求項9】 セラミックスグリーンシートを焼成することによって得られるセラミックスシートであって、その焼成に当たっては、理論密度に対して $30\sim 85\%$ の嵩密度を有すると共に、上記グリーンシートの焼成温度に至るまでの加熱による収縮率が 5% 以下である多孔質シートを、上記グリーンシートの周縁がはみ出さない様に載せて、あるいは該多孔質シートの上に、上記グリーンシートをその周縁がはみ出さない様に挟み込んで焼成する方法により製造されたものである請求項1～8のいずれかに記載の大版セラミックスシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、大版のセラミックスシート、特に 600 cm^2 以上の大版且つ薄肉で、耐荷重強度及び曲げ強度に優れた平坦なセラミックスシートに関し、この大版セラミックスシートは、断熱性や電気絶縁性に優れたものであり、例えばセンサー部品や燃料電池用の電解質膜あるいは焼成用セッター等、ある

2

いはエレクトロニクス分野におけるハイブリッドIC回路基板等として極めて有用であるほか、その優れた耐熱性や耐摩耗特性等を利用して耐熱耐火ボード外材や摺動部材など様々な用途に有効に活用することができる。

【0002】 中でもジルコニアやアルミナを主体とする大版セラミックスシートは、その優れた機械的強度、韌性、耐摩耗性、耐薬品性、耐食性等を活用して各種構造材料、刃物、焼成用のセッター等に、またジルコニアを主体とする大版セラミックスシートは、その優れた酸素イオン伝導性を利用して酸素センサー、湿度センサー等の固体電解質膜、更には燃料電池用の固体電解質膜等としても有効に活用できる。また窒化アルミニウムは、絶縁性や耐熱性、熱伝導性に優れたものであるところから、こうした特性を利用して回路基板等としても有用である。

【0003】

【従来の技術】 セラミックスは、耐熱性や耐摩耗性等の機械的性質に加えて電気的、磁気的特性、更には生体適合性等にも優れたものであることから、多くの分野で広く活用されている。中でもジルコニアを主体とするセラミックス基板は、優れた酸素イオン伝導性や耐熱耐食性を有しているため、センサー部品や燃料電池用の電解質膜あるいは焼成用セッター等として有効に活用することができる。これら用途に供するには緻密質セラミックスシートであることが好ましく、そのため通常は原料粉体として易焼結性のいわゆるサブミクロンの微粉末を用いている。しかし、微粉末を用いるとバインダー成分の分解除去が難しく、また焼結に伴う収縮が大きいため、特に大版肉厚のシート状成型体ではうねりや反りが生じ易い。

【0004】 ところで、セラミックスシートの製法として一般的に実施されているのは、アルミナ等のセラミックス原料粉末と有機質バインダーおよび溶媒とからなるスラリーを、ドクターブレード法、カレンダー法、あるいは押出し法等によってシート状に成形し、これを乾燥して溶媒を揮発させてグリーンシートを得、これを切断、パンチング等により適当なサイズに揃えてからセッターに載せて焼成し、有機質バインダーを分解除去後セラミックス粉末を焼結させる方法である。

【0005】 一般にグリーンシートを熟処理してセラミックスシートを作製する場合、全面で均一な熱雰囲気条件（温度分布、雰囲気ガスの種類や濃度、雰囲気ガスの流れなど）を確保することは極めて困難であるため、一枚のシートの各部で不均一を生じて反りやうねりが発生しやすい。たとえば、グリーンシート各部の脱脂条件等にわずかな違いがあると、バインダーが均一に除去されないでうねりを生じる。またグリーンシートは焼成時に焼結に伴って収縮するが、シート各部にわずかも熱雰囲気の違いを生じると、収縮が不均一となつてうねりを生じたり割れたりする。特に厚さが 1 mm 以下の薄い

3

セラミックスシートでは、自重が小さいので従来の厚いシートに比べてシート自身が浮きやすく、うねりも一層生じ易くなる。さらに、収縮に伴ってシート各部が端部から中央部へと移動する際に、セッターに僅かな凹凸があったり摩擦が生じたりすると収縮が阻害され、うねりや割れを生じ易くなる。

【0006】また、焼結後のサイズが20cm角(400cm²)程度までのシートの焼成では、高密度・高強度で比較的薄いセッターを用いることができるが、それ以上の大きさでは高温でもたわまない様に多孔質の厚いセッターを用いる必要があり、セッターが断熱性で且つ熱容量の極めて大きなものとなるため、昇・降温時にセッターの端部と中央で大きな温度の遅れが生じて、熱的不均一となる。さらに、側面や天井部あるいは炉床部からヒーターで加熱する方式の電気炉で大版シートを焼成する場合には、炉に対してシートが大きいため、1枚のシートでもヒーターに近い部分と遠い部分ができてシート各部で熱的不均一が生じてくる。あるいは大型ガス炉の場合は、空炉での均熱域の大きさには余裕があるが、大きいセッターを用いるためにガス(炎)の通り道を十分に確保できなくなり、やはり熱的不均一を生じやすい。これら熱的不均一や収縮阻害は、焼結後のサイズが400cm²以上のシートになると明確に現れ、殊に600cm²を超える大版になるとその傾向が極めて顕著となって、うねりやその原因となる。

【0007】この様にして得られるセラミックスシートは、たとえ1段のセッターに1枚のグリーンシートを載せて焼成したとしても少なからず反りやうねりを生じ、生産性を上げる目的で1段のセッターに複数のグリーンシートを重ねて載せて焼成するならば更に大きな反りやうねりを生じる。特にサブミクロンのセラミックス粉末原料を用いて製造されるグリーンシートの焼成においては、その傾向が著しい。そして焼成後のセラミックスシートに生じた反りやうねりは、該シートに荷重や曲げ力等がかかったときに局部的な応力集中を引き起こして割れや破損の原因になる。こうした反りやうねりは、シートに荷重をかけた状態で再焼成する方法などによって矯正することも可能であるが、この矯正工程でシートに割れや破損を生じることも多く、歩留低下の大きな原因になっているばかりでなく、焼成を2回以上行うことはエネルギーの観点からしても好ましいことではない。

【0008】そこで、こうした難点を改善するための技術として、たとえば特開平6-9268号公報に開示された様な方法が提案されている。この方法は、セラミックスグリーンシートに荷重をかけた状態で焼成を行なうものであり、こうした方法を採用すると、焼成段階での反りやうねりが可及的に抑制され、表面平坦度の高いセラミックスシートを得ることができる。ところが上記の特徴が有効に発揮されるのは、400cm²未満の比較的小さなグリーンシートを一段のセッター上に1枚ずつ

4

載せて焼成する場合であって、たとえば225cm²を超える薄肉のグリーンシートを焼成する場合には、荷重をかける板を複数枚並べて載せるので、板の継ぎ目のところでグリーンシートに跡形がつき易いため、うねりや反りを十分に抑えることは難しい。

【0009】他方、前述の様な用途に用いられるセラミックスシートは、上記の様な理由もあって400cm²程度未満の小版シートとして提供されてきたが、その用途が多岐化してくるにつれて600cm²以上で且つ1mm以下といった薄肉大版セラミックスシートの需要も増大してきている。しかしながら、この様な薄肉大版のセラミックスシートでは上記の様に焼成時に生じる反りやうねりを少なく抑えることが非常に難しく、表面平坦度が高く耐荷重強度、曲げ特性等において需要者の要求をみたす様なものは得られていないのが実情である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上述した様な問題点に着目してなされたものであって、その目的は、600cm²以上で且つ1mm以下といった薄肉大版セラミックスシートを対象とし、反りおよびうねりが少なく表面平坦度が高く耐荷重強度や曲げ強度に優れた大版セラミックスシートを提供しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決することのできた本発明に係る大版セラミックスシートは、面積が600cm²以上、好ましくは750cm²以上、より好ましくは900cm²以上で、且つ厚さが1mm以下、好ましくは0.6mm以下、より好ましくは0.4mm以下である。

【0012】該大版セラミックスシートの平坦さを表わす好ましい基準としては、最大うねり高さが100μm以下、反り量が0.1%以下のものであり、また、立方晶ジルコニアを主成分とするセラミックスシートでは、下記の荷重負荷試験でも殆んど割れを生じない特性を備えたものが好ましい。

(荷重負荷試験)セラミックスシートを、平滑面を有する緻密質アルミナ板に挟み込み、該セラミックスシート全面に対して均等に0.1kgf/cm²の荷重を加える。

【0013】本発明に係る大版セラミックスシートは、ジルコニア、アルミナ、窒化アルミニウムよりなる群から選択される少なくとも1種を主成分とするもの、とりわけジルコニアを主成分とするものが好ましく、更に他の成分として、Y、Ce、Ca、Mg、Ti、Si、Alよりなる群から選択される少なくとも1種の金属の酸化物を含む原料粉末を用いることによって得られる大版セラミックスシートは、例えば燃料電池の固体電解質膜などとして極めて有効に活用できる。

【0014】上記原料粉体は、平均粒子径が0.1~0.5μmであり、且つ該粉体の90体積%以上が1μ

m以下の粒子径を有する粒度構成のものを使用することによって、緻密で一段と平坦な大版セラミックスシートを得ることができるので好ましい。

【0015】尚本発明の大版セラミックスシートの作製には、一般的な方法を採用することが可能であるが、前述の如き高レベルの平坦度を効率よく得るには、セラミックスグリーンシートを焼成してセラミックスシートを製造する際に、理論密度に対して30~85%の嵩密度を有すると共に、上記グリーンシートの焼成温度に至るまでの加熱による収縮率が5%以下である多孔質シートを、上記グリーンシートの周縁がはみ出さない様に載せて、あるいは該多孔質シートの間に、上記グリーンシートをその周縁がはみ出さない様に挟み込んで焼成する方法を採用することが望ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】上記の様に本発明の大版セラミックスシートは、面積が600cm²以上で且つ厚さが1mm以下で平坦度の高いものであり、より好ましくは最大うねり高さが100μm以下、反り量が0.1%以下で、更に、立方晶ジルコニアを主成分とするものでは、前述の荷重負荷試験でも割れが殆んど生じない特性を備えたものであり、この様な性状と強度特性を備えた大版セラミックスシートは、後述する如く大版のセラミックスグリーンシートを焼成してセラミックスシートを製造する際に、理論密度に対して30~85%の嵩密度を有すると共に、上記グリーンシートの焼成温度に至るまでの加熱による収縮率が5%以下である多孔質シートの間に、上記グリーンシートを、その周縁がはみ出さない様に挟み込んで焼成し、あるいは上記と同様の多孔質シートを、上記グリーンシートの周縁がはみ出さない様に載せて焼成することによって得ることができる。ここで、割れが殆んど生じないとは、前記荷重負荷試験を行なったセラミックスシートの枚数に対して、割れを生じた枚数が5%以下であることを意味している。

【0017】即ちこの様な方法を採用すると、焼成時におけるシートの変形が可及的に防止され、600cm²以上で且つ1mm以下の大版薄肉セラミックスシートであっても、例えば最大うねり高さが100μm以下、反り量が0.1%以下といった優れた平坦度を有するものを得ることができ、しかもこの大版セラミックスシートは、例えば前述した荷重負荷試験に耐える強度を備えたものとなり、使用時に外力を受けたときでも割れやヒビを殆んど生じることのない優れた強度特性を備えた物となる。そしてこれらの特性は、公知のセラミックスシートには見られない特性であり、該セラミックスシートはそのサイズが600cm²以上である点において公知のセラミックスシートとは明確に区別することのできるものであり、また、こうした大版でしかも上記の様な最大うねり高さや反り量を満足し、更には上記の様な荷重負荷試験に耐える特性を備えたものは、全く新規な大版セ

ラミックスシートとして位置付けられるものである。

【0018】ここで面積を600cm²以上と定めたのは、大版セラミックスシートとしての本発明の特徴をより有効に活用するための要件として定めたものである。ちなみに従来から知られたこの種のセラミックスシートは、そのサイズがせいぜい400cm²程度であり、これ未満の比較的小サイズのセラミックスシートでは、大版セラミックスシートとしての本発明の特徴が十分に生かせなくなるばかりでなく、公知のセラミックスシートに対する優位性も顕著に現われず、且つその様な比較的小サイズのセラミックスシートであれば、上記の様な方法を採用せずとも、平坦度の比較的良好な物が得られる。そこで本発明では、こうした従来の小版セラミックスシートと明確に区別する意味から、そのサイズを600cm²以上と規定している。また厚さを1mm以下と定めたのは、これよりも厚肉のセラミックスシートでは焼成時に生じる反りやうねりの程度が比較的小なく、本発明の方法を採用するまでもなく、やはり上記平坦度の要求を満足するものが容易に得られるからである。

【0019】また本発明で好ましい形状特性として定める最大うねり高さとは、大版セラミックスシートに生じたうねりのうち最も大きいものの高さをいい、この値を100μm以下と定めたのは、この値が100μmを超えるものでは平坦度向上による本発明の特徴（特に耐荷重強度の向上等）が有効に発揮されないからである。本発明の特徴をより効果的に発揮させる上で特に好ましい最大うねり高さは50μm以下であり、更に好ましくは、加えて最大高さ(R_{max})が1μm以下である。

【0020】また本発明で好ましい他の形状特性として定める反り量とは、反り高さをシートの長さで割った値の百分率を意味し、この値を0.1%以下と定めたのは、この値を超える反り量のシートでは、シート面に平行な外力が作用したとき該反った部分に応力（曲げや引張り応力など）が作用して割れを生じる原因になるからである。本発明の特徴を一層効果的に発揮させる上でより好ましい反り量は0.06%以下である。

【0021】更に本発明の大版セラミックスシートは、前述の荷重負荷試験によっても割れを殆んど生じない強度特性を備えたものが特に好ましく、こうした特性は、該大版セラミックスシートを多数重ね合わせて燃料電池用の固形電解質膜として使用する場合、あるいはその他の用途で平坦な支持基材に挟み込んで使用する様な場合において、該シートにかかる荷重や、曲げ方向にかかる外力によって割れやヒビを生じてその特性が損なわれるのを防止する上で有用な特性となる。

【0022】ちなみに、面積が400cm²以上で且つ厚さが1mm以下である従来のセラミックスシートは、前述の様な理由から少なからずうねりや反りを有しており、その結果、荷重やたわみなどの外力を受けたときに簡単に割れやヒビを起こし、実用価値を著しく損なった

り極端な場合は実用性を喪失する。しかしながら、本発明のセラミックスシートの好ましい特性として規定する前記荷重負荷試験強度を有するものは、外力によって割れやヒビを起こすことが殆んどなく、こうした特性においても、従来のセラミックスシートとは明確に区別することができるのである。

【0023】尚、本発明にかかる大版セラミックスシートの形状は、正方形、長方形、円形は勿論のこと、必要に応じて三角形、五角形等の多角形や楕円形などとする

こともでき、更には上記形状内に穴や切欠き等のあるものなどであってもかまわない。

【0024】本発明に係る大版セラミックスシートの構成素材は、用途や使用目的等に応じて例えばアルミナ、ジルコニア、セリア、チタニア、シリカ、ムライト、コージュライト、スピネル、フォーステライト、アノーサイト、セルシアン、エンスタタイト、窒化アルミニウム、窒化珪素など種々のものを選択することができるが、特に好ましいのは、ジルコニア、アルミナまたは窒化アルミニウムを、より好ましくはジルコニアまたは窒化アルミニウムを、最も好ましくは立方晶ジルコニアを主体とし（好ましくは80重量%程度以上）、他の酸化物として、Y、Ce、Ca、Mg、Ti、Si、Alよりなる群から選択される少なくとも1種の金属の酸化物を含む（好ましくは20重量%程度以下）ものであり、且つ密度が理論密度の90%以上（好ましくは95%以上）である大版セラミックスシートである。たとえば前述の形状特性、即ち最大うねり高さと反り量を満足する30cm角×0.2mm厚のイットリア完全安定化ジルコニア（立方晶ジルコニア）主体のセラミックスシートは、耐荷重強度で0.1kgf/cm²以上、平均三点曲げ強度で35kgf/mm²以上の高い値を示し、且つ1000℃における酸素イオン伝導度が7.2kS以上と、1枚のシートでも高い酸素イオン伝導度を持つものであり、センサー部品や燃料電池等の電解質膜あるいは焼成用セッター等として高い熱的、機械的、物理的、電気的、化学的特性を示すものが得られる。

【0025】上記の様な形状特性を有する大版セラミックスシートは、大版のセラミックスグリーンシートを、該グリーンシート以上の面積を有し、且つ少なくとも該グリーンシートの焼成温度に至るまでの加熱による収縮率が5%以下であり、且つ理論密度に対して30~85%の焼成密度を有する多孔質シートの間に、前記グリーンシートを、その周縁がはみ出さない様に挟み込んで焼成し、あるいは上記と同様の多孔質シートを、前記グリーンシートの周縁がはみ出さない様に載せて焼成することによって得ることができる。

【0026】即ち、前述の様なセラミックス原料粉末と有機質もしくは無機質バインダーおよび溶媒の混合物からなるスラリーを、ドクターブレード法、カレンダー法、押し出し法などによって平滑な基材上に所定の厚みで

塗布し、乾燥して溶媒を揮発除去することによりグリーンシートを得、これを上記の条件で焼成する。該グリーンシート製造に使用されるセラミックス原料粉末の素材は前記した通りであるが、該グリーンシートの製造に当たっては、平均粒子径が0.1~0.5μmであり、且つ粒子径が揃っており、具体的には、該粉体の90体積%以上の粒子が1μm以下の粒子径の粉体を用いることが好ましい。より好ましくは、平均粒子径が0.2~0.3μmであり、90体積%以上の粒子が0.7μm以下である。更に好ましくは、90体積%以上の粒子が0.07μm以上である様な、粒子径の揃った粉体である。ここで粒子径分布は、(株)島津製作所製レーザー回折式粒度分布測定装置SALD-1100を用い、0.2重量%メタリン酸ナトリウム水溶液を分散媒として測定した値である。

【0027】しかし、セラミックス原料粉末の平均粒子径が余りに小さ過ぎる場合は、それ自身の焼結性が良好で緻密なセラミックスシートが得られ易いという利点の反面、焼成時におけるバインダー成分の分解放出が均一に起こりにくくなる傾向が生じ、結果として大版セラミックスシート全体としての均質性に悪影響が現われ、逆に平均粒子径が大き過ぎる場合は、焼成時のバインダー成分の分解放出は万偏なく均一に進行するものの、焼結不良となって密度を十分に高めることができなくなり、本発明で好ましい特性として求められる「理論密度に対して90%以上」といった密度を有する大版セラミックスシートが得られにくくなるからである。また、原料粉体の粒度分布が広く、特に粒子径の大きい粒子が存在すると、バインダー成分の分解放出が不均一となり、更には焼結過程で不均一な収縮を起こしてうねりを生じ易い。これらの効果は、ジルコニアを主成分とする大版セラミックスシートにおいて顕著に現れる。

【0028】上記セラミックス原料と組み合わせて用いられるバインダーの種類にも格別の制限はなく、従来から知られた有機質もしくは無機質のバインダーを適宜選択して使用することができる。有機質バインダーとしては、例えばエチレン系共重合体、スチレン系共重合体、アクリレート系及びメタクリレート系共重合体、酢酸ビニル系共重合体、マレイン酸系共重合体、ビニルブチラール系樹脂、ビニルアセタール系樹脂、ビニルホルマール系樹脂、ビニルアルコール系樹脂、ワックス類、エチルセルロース等のセルロース類等が例示される。

【0029】これらの中でもグリーンシートの成形性や強度、焼成時の熱分解性等の点から、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の炭素数10以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート類、およびメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリ

レート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等の炭素数20以下のアルキル基を有するアルキルメタクリレート類、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレート類、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアミノアルキルアクリレートまたはアミノアルキルメタクリレート類、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、モノイソプロピルマレート等のマレイン酸半エステル等のカルボキシル基含有モノマーの少なくとも1種を重合または共重合させることによって得られる、数平均分子量が20,000~200,000、より好ましくは50,000~100,000の(メタ)アクリレート系共重合体が好ましいものとして推奨される。これらの有機質バインダーは、単独で使用し得る他、必要により2種以上を適宜組み合わせ

て使用することができる。特に好ましいのはイソブチルメタクリレートおよび/または2-エチルヘキシルメタクリレートを60重量%以上含むモノマーの重合体である。また無機質バインダーとしては、ジルコニアゾル、シリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル等が単独で若しくは2種以上を混合して使用することができる。

【0030】セラミックス原料粉末とバインダーの使用比率は、前者100重量部に対して後者5~30重量部、より好ましくは10~20重量部の範囲が好適であり、バインダーの使用量が不足する場合は、グリーンシートの強度や柔軟性が不十分となり、逆に多過ぎる場合はスラリーの粘度調節が困難になるばかりでなく、焼成時のバインダー成分の分解放出が多く且つ激しくなって均質なシートが得られにくくなる。

【0031】またグリーンシートの製造に使用される溶媒としては、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-ヘキサノール等のアルコール類、アセトン、2-ブタノン等のケトン類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類等が適宜選択して使用される。これらの溶媒も単独で使用し得る他、2種以上を適宜混合して使用することができる。これら溶媒の使用量は、グリーンシート成形時におけるスラリーの粘度を加味して適当に調節するのがよく、好ましくはスラリー粘度が10~200ポイズ、より好ましくは10~50ポイズの範囲となる様に調整するのがよい。

【0032】上記スラリーの調製に当たっては、セラミックス原料粉末の解膠や分散を促進するため、ポリアク

リル酸、ポリアクリル酸アンモニウム等の高分子電解質、クエン酸、酒石酸等の有機酸、イソブチレンまたはスチレンと無水マレイン酸との共重合体およびそのアンモニウム塩あるいはアミン塩、ブタジエンと無水マレイン酸との共重合体およびそのアンモニウム塩等からなる分散剤、グリーンシートに柔軟性を付与するためのフタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル等のフタル酸エステル類、プロピレングリコール等のグリコール類やグリコールエーテル類からなる可塑剤など、更には界面活性剤や消泡剤などを必要に応じて添加することができる。

【0033】上記の原料配合からなるスラリーを前述の様な方法で大版シート状に成形し、乾燥して大版セラミックスグリーンシートを得た後、これを加熱焼成することによって本発明の大版セラミックスシートを製造する。この焼成工程で、反りやうねりを生じることなく平坦性の高い大版セラミックスシートを得るための好ましい手段として、該グリーンシート以上の面積を有し、且つ少なくとも該グリーンシートの焼成温度に至るまでの加熱による収縮率が5%以下であり、しかも理論密度に対して30~85%の嵩密度を有する多孔質シートの上に前記グリーンシートをその周縁がはみ出さない様に挟み込んで焼成し、あるいは上記多孔質シートを前記グリーンシートの周縁がはみ出さない様に載せてから焼成を行なうのが良い。

【0034】ここで使用される多孔質シートは、本発明に係る平坦度の高い大版セラミックスシートを得る上で重要なポイントとなる。即ち、先に説明した様に400cm²程度未満の比較的小サイズのセラミックスシートを製造する場合は、平坦なシート状の重しをかけた状態で焼成することによって、平坦度の高いセラミックスシートがまれに得られることもあるが、600cm²以上の面積を有し且つ厚みが1mm以下の大版薄肉のセラミックスシートになると、セラミックスグリーンシートの焼成に伴うバインダーの分解放出や体積収縮を全面に渡って均一に進行させることは容易でなく、局部的にバインダー分解ガスの放出や体積収縮が不均一となり、特にシートの中央部付近でバインダー分解ガスの放出不足による焼結不良によって密度が十分に上がらなくなったり反りが生じ、また周辺側では体積収縮の不均一によってうねりを生じ易く、本発明で意図する様な平坦度の

大版薄肉セラミックスシートは得られない。特に自重の小さい厚みが0.4mm未満の薄いシートでは、不均一な部分が容易に持ち上がるため、周辺側のうねりが生じ易い。

【0035】ところが、上記の様にグリーンシート以上の面積を有し、且つ少なくとも該グリーンシートの焼成温度に至るまでの加熱による収縮率が5%以下であり、しかも理論密度に対して30~85%の嵩密度を有する多孔質シートを焼成時の支持矯正用として使用し、該多孔質シートの上に前記グリーンシートをその周縁がはみ

出さない様に挟み込んで焼成し、あるいは上記多孔質シートを前記グリーンシートの周縁がはみ出さない様に載せてから焼成を行なえば、上記の様なバインダー分解ガスの放出不良による焼結不足やうねり、更には反り等が著しく抑えられ、平坦度の非常に優れた大版薄肉セラミックスシートを容易に得ることができるのである。

【0036】ちなみに、多孔質シートのサイズが被焼結物であるグリーンシートよりも小さくて、焼結時にグリーンシートの周辺が多孔質シートからはみ出す時は、該はみ出し部においてグリーンシートの変形が起こって平坦度の高いセラミックスシートを得ることができず、複数枚の小さい多孔質シートを並べて使用した場合、その継ぎ目のところでセラミックスシートに跡形が残ることがある。また、該グリーンシート焼成温度に至るまでの多孔質シートの収縮率が5%を超える時は、該多孔質シートを安定して複数回使用することができないばかりでなく、グリーンシート焼成時に生じる多孔質シートの収縮によって平坦度矯正効果が有効に発揮されなくなり、やはり平坦度の高いセラミックスシートが得られなくなる。

【0037】大版シートの焼成においては、全面で均一な熱雰囲気条件を確保することが極めて困難であるため、先に述べた様な不均一を生じて反りやうねりが発生し易かった。しかし、本方法の如く全面を均一な多孔質シートで覆うことにより、これらの熱雰囲気的な不均一を大いに緩和することができ、加えて重しの効果により反りやうねりを抑えることができるため、焼成は電気炉、ガス炉あるいはパッチ式炉、連続式炉など種々の炉での焼成が可能である。また、炉の雰囲気によっては、断熱材やヒーターあるいは他の被焼成物に由来するFe, Si, Al, Moの酸化物などの粒子が飛来し、シート表面に付着する場合もあるが、本方法ではシート表面を多孔質シートで保護するため、これらの付着をも防ぐことができる。

【0038】更に該多孔質シートの嵩密度を規定したのは、表面をより緻密にしてグリーンシート焼成時における表面矯正効果を有効に発揮させると共に、焼成時にバインダーの熱分解によって生成するガス成分を速やかに外部へ放出させて脱脂を促進させるためであり、該嵩密度が理論密度に対して30%未満であるものでは、分解ガスの放出は問題なく効率よく進行するが、強度不足によってハンドリング性が著しく悪化し、複数回の使用に耐えなくなる他、表面の平滑性が悪くなって矯正効果も不十分となり、満足のいく表面精度のセラミックスシートが得られにくくなる。一方85%を超える嵩密度の多孔質シートを使用すると、通気性の低下によって脱脂効果および分解ガスの放出が不十分となり、割れ、反り、しわ等を生じる原因になる。ここで嵩密度の簡便な測定には、多孔質シートの重さを、面積と厚さの積から算出した体積で除して求める。

【0039】しかしながら、上記の様にグリーンシート以上の面積（好ましくは1.0~1.5倍、より好ましくは1.0~1.2倍）を有し、且つ少なくとも該グリーンシートの焼成温度に至るまでの加熱による収縮率が5%以下（より好ましくは0.1%以下）であり、しかも理論密度に対して30~85%（より好ましくは45~65%）の嵩密度を有する多孔質シートを焼成時の支持矯正用として使用し、該多孔質シートの間に前記グリーンシートの周縁がはみ出さない様に挟み込んで焼成し、あるいは上記多孔質シートを前記グリーンシートの周縁がはみ出さない様に載せてから焼成を行なえば、該多孔質シートの優れた表面矯正効果が有効に発揮されると共に脱脂効果や分解ガスの放出もスムーズに行なわれ、得られる大版薄肉セラミックスシートは非常に均質で且つ平坦度の高いものとなり、最大うねり高さが100μm以下、反り量が0.1%以下という要件を満足する高品質のものとなる。特にうねり量について詳述すると、これはセラミックスシートの面積が大きく、厚みが薄いほど発生し易いが、本発明では[うねり量(μm) × 厚み(mm) / 最大長さ(mm)]の値が0.45以下、好ましくは0.1以下、より好ましくは0.06以下、さらに好ましくは0.03以下とすることができる。ここで最大長さとは、長方形や正方形ならば対角線、円盤ならば直径に相当する長さである。

【0040】特に本発明の目的にかなう形状特性と強度特性を備えた大版薄肉セラミックスシートが最も得られ易いのは、多孔質シートの間にグリーンシートを挟み込んで焼成する方法である。上記で述べた様に、該多孔質シートの代わりに上記要件を満たさないシートを用いると、たとえ1段のセッターに1枚のグリーンシートを載せて焼成したとしても少なからず反りやうねりを生じ、生産性を上げる目的で1段のセッターに複数枚のグリーンシートを重ねて載せて焼成するならば更に大きな反りやうねりを生じる。ところが、上記の方法を採用するとこの様な問題が生じないため、一度に多くのセラミックスシートを歩留まりよく生産することができ、焼成の効率も著しく高められる。

【0041】上記の様な嵩密度を有する多孔質シートの素材や製法などは特に制限されず、大版セラミックスグリーンシートの製造原料として例示したのと同様の無機質粉末と有機質もしくは無機質のバインダーおよび溶媒を含むスラリーを用いて大版のグリーンシートを得、これを前記好適嵩密度範囲となる様に焼成条件を調節して焼成することにより得ることができる。このとき無機質粉末として平均粒子径が2~100μm、より好ましくは30~80μmの粉末を使用すれば、前記好適嵩密度範囲の多孔質シートが得られ易い。該多孔質シートの嵩密度は、焼成条件によってコントロールできる他、用いる無機質粉末の平均粒子径やバインダーの種類を変えたり、更には焼結助剤の添加量を変えることによっても調

整することが可能である。平均粒子径がこの範囲より小さい粉末を使用すると、嵩密度の制御が困難となり、大きい粉末を使用すると多孔質シートの表面の平滑性が失われ、セラミックスシートに凹凸をうつしてしまう。

【0042】いずれにしても、該多孔質シート製造時の焼成条件は、該多孔質シートを用いて大版セラミックスグリーンシートの焼成を行なう時の条件も加味して、該グリーンシートの焼成温度に至るまでの収縮率が5%以下となる様に原料および焼成条件を設定することが必要となる。従って、多孔質シートを得るときの焼成温度は、大版セラミックスグリーンシートの焼成温度以上に設定することが望ましい。例えば、ジルコニア主体の大版セラミックスシートを製造するときに使用される多孔質シートの構成素材としては、ジルコニアもしくはジルコニアよりも焼結温度の高いセラミックス粉末原料、例えばアルミナ、チタニア、セリアなどを選択するのがよい。

【0043】尚ここで使用される多孔質シートは、上記の様に脱脂促進および分解ガスの放出促進と表面矯正作用を発揮するものであり、その好ましい厚みは0.1~2mm、より好ましくは0.1~1mm、好ましい重さ(単位面積当たりの重さ、以下同じ)は0.01~1g/cm²、より好ましい重さは使用形態によって異なり、詳細は後で述べる。多孔質シートは薄過ぎるものでは強度不足によってハンドリング性が低下すると共に表面矯正効果も有効に発揮されにくくなり、また軽量に過ぎるものでは、重しとしての機能が有効に発揮されにくくなって反りやうねり防止効果が不十分となる。逆に厚過ぎて重くなったりそれ自身重過ぎるものを使用すると、グリーンシート焼成時にグリーンシートと多孔質シートとの間の摩擦が大きくなってシート表面に傷が入り易く、さらにグリーンシートの収縮が均一に進行しにくくなり、歪みを生じたり亀裂を生じる恐れがでてくる。

【0044】上記の様な多孔質シートを用いて大版セラミックスグリーンシートの焼成を行なうに当たっては、例えば図1に示す様に下面側の整形を兼ねたセッター1上に大版セラミックスグリーンシート2を重ね合わせ、この上に重しを兼ねた多孔質シート3aを載せて焼成を行なう方法、あるいは図2に示す様に、断熱性セッター1上に多孔質シート3、大版セラミックスグリーンシート2、重しを兼ねた多孔質シート3aを重ね合わせて焼成を行なう方法、の様に、大版セラミックスグリーンシートを1枚ずつ焼成することも勿論可能であるが、生産性を高める上では、例えば図3に示す様に複数枚の大版セラミックスグリーンシート2、2、……を夫々多孔質シート3を挟んで重ね合わせ、一番上に重しを兼ねた厚めの多孔質シート3aを載せて焼成を行なう方法であり、この様な方法を採用すれば、一度の焼成で複数枚の大版セラミックスシートを得ることができるので好ましい。焼成の最上段の多孔質シート3aは、多孔質シート

3と同じ形状のものでも良いが、重しの効果を得るため、多孔質シート3よりも重くすることが好ましい。より好ましい重さは、多孔質シート3が0.01~0.25g/cm²、多孔質シート3aが0.2~1g/cm²である。

【0045】上記で使用する多孔質シートは、前述の如く理論密度に対する嵩密度が30~85%であって且つ該グリーンシート焼成条件下では殆ど焼結が進まず、優れた通気性が確保されているので、上記の様に複数枚重ね合わせた状態で焼結を行なっても、グリーンシートの焼成時に発生するバインダー分解ガスの放出はスムーズに進行し、均質な大版セラミックスシートを容易に得ることができるのである。

【0046】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明の構成および作用効果をより詳細に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更して実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0047】実施例1

【ジルコニアグリーンシートの作製】14.8mol%の塩化イットリウムを含むオキシ塩化ジルコニウムの水溶液をアンモニア水に滴下して得られた沈殿を洗浄、乾燥後、1000℃で焼成してジルコニア粉末を得た。この粉末の平均粒子径は、1.5μmであり、90体積%の粒子が3μm以下であった。

【0048】この粉末に純水を加えて20重量%とし、ビーズミルを用いて2時間粉碎した後、500℃で乾燥することにより、平均粒子径0.22μm、0.7μm以下の粒子が92体積%、また0.1μm以上の粒子が90体積%であるジルコニア粉体を得た。この粉体100重量部を原料とし、イソブチルメタクリレート単位を60重量%と2-エチルヘキシルメタクリレート単位を20重量%を含むアクリル系バインダー15重量部、溶剤として酢酸エチル40重量部、可塑剤としてジブチルフタレート2重量部を加え、ボールミルにより混合してから、粘度を調整し、ドクターブレード法により0.25mm厚のジルコニアグリーンシートとした。

【0049】【多孔質シートの作製】平均粒子径55μmの低ソーダアルミナ粉末を、アクリル系バインダーを用いてドクターブレード法により0.2mm厚の多孔質シート用グリーンシートとした。このグリーンシートを切断し、500℃で脱脂後1500℃で焼成し、多孔質シートを得た。この多孔質シートの嵩密度は、理論密度に対して50%であり、重さは0.03g/cm²であった。

【0050】【重し用多孔質シートの作製】上記多孔質シートと同様に0.6mm厚の多孔質シート用グリーンシートを得、このグリーンシート2枚を張り合せて

から焼成した。この重し用多孔質シートの嵩密度は、理論密度の64%であり、重さは 0.24 g/cm^2 であった。

【0051】〔ジルコニアシートの作製〕60 cm角のセッターの中央に、約42 cm角の多孔質シートを載せ、その上に約40 cmに切断したジルコニアグリーンシートと多孔質シートを1枚づつ交互に合計6枚重ねて置いた。さらに、その上に重し用多孔質シートを載せた。500℃で脱脂後、1400℃で焼成し、30 cm角、0.2 mm厚のジルコニアシートを得た。このシートは平坦で、最大高さ(R_{max})は $0.8\text{ }\mu\text{m}$ であり、全面に140 kgの荷重をかけてもクラック等の発生は認められなかった。また、ダイヤモンドカッターにより切り出した5×50 mmの試料の3点曲げ強度は、平均 42 kg/mm^2 であった。3枚のジルコニアシートのうち、最大の反りおよび最大うねり高さを表1に示した。尚、多孔質シートの寸法を、ジルコニアシート焼成に使用する前と後に定規で測定したが、収縮は認められなかった。

【0052】実施例2

〔ジルコニア・アルミナグリーンシートの作製〕5.8モル%の塩化イットリウムを含む塩化ジルコニウムの水溶液を用い、ビーズミル粉碎時に、アルミナ粉末を40重量%となる様に添加した他は実施例1と同様にして約0.5 mm厚のジルコニア・アルミナグリーンシートを得た。この際、ビーズミル粉碎後の粉体の平均粒子径は $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子が95体積%であった。

【0053】〔ジルコニア製多孔質シートの作製〕平均粒子径 $2\text{ }\mu\text{m}$ のジルコニア粉末92重量部と酸化イットリウム粉末8重量部の混合粉体を、アクリル系バインダー16重量部を用いてドクターブレード法により0.2 mm厚のグリーンシートとした。このグリーンシートを切断し、脱脂・焼成して多孔質シートを得た。このシートの嵩密度は、理論密度に対して65%であり、重さは 0.06 g/cm^2 であった。

【0054】〔ジルコニア・アルミナシートの作製〕60 cm角のセッターの中央に、実施例1と同様にして得た約53 cm角の多孔質シートを載せ、その上に52 cm角に切断したジルコニア・アルミナグリーンシート、さらに上記ジルコニア製多孔質シートを重ねて置いた。500℃で脱脂後、1400℃で焼成し、40 cm角、0.4 mm厚のジルコニア・アルミナシートを得た。

【0055】実施例3

前記実施例1において、重し用多孔質シートを作製する

時にグリーンシートを10枚張り合せてから焼成した重さ 1.3 g/cm^2 、厚さ5.1 mmの重し用多孔質シートを用いた以外は全く同様にしてジルコニアシートの作製を行なった。このシートの最大高さ(R_{max})は $6\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0056】実施例4

前記実施例1と同様にしてジルコニアグリーンシートを得た。ただし、粉体のビーズミル粉碎は省略した。このジルコニアグリーンシートを実施例1と同様にして焼成し、ジルコニアシートとした。このシートからダイヤモンドカッターにより切り出した5×50 mmの試料の3点曲げ強度は、平均 28 kg/mm^2 であった。

【0057】比較例1

実施例1と同様にして作製したジルコニアグリーンシートを、セッターの中央に1枚だけ置いた。500℃で脱脂後、ガス炉において1400℃で焼成し、30 cm角、0.2 mm厚のジルコニアシートを得た。このシートは、うねりがやや大きかった。また、表面にはシリカ・アルミナ質の微小な粒子が数個付着していた。尚、実施例1ではこの様な付着はなかった。

【0058】比較例2

アルミナ粉末とアクリル系バインダーを用いて、ドクターブレード法により0.08 mm厚のアルミナグリーンシートとした。50 cm角のセッターの中央に、このアルミナグリーンシートを載せ、さらに40 cm角に切断した実施例1のジルコニアグリーンシートとアルミナグリーンシートを1枚づつ交互に合計7枚重ねて置いた。500℃で脱脂後、1400℃で焼成したところ、極めてうねりの大きいシートとなった。なお、全面でうねりが大きいため、反りの測定はできなかった。うねり矯正のため荷重をかけて再び1400℃で熱処理したが、割れてしまった。

【0059】比較例3

50 cm角のセッターの中央に、前記実施例1で得られた多孔質シートを載せ、その上に40 cm角に切断した実施例2のジルコニア・アルミナグリーンシート、さらに高純度・緻密質(理論密度の99%)で重さが 2 g/cm^2 のアルミナ板を重ねて置いた。500℃で脱脂したところ、ジルコニア・アルミナグリーンシートの脱脂体は、小さいしわが無数に発生して割れていた。上記実施例および比較例で得られたシートの最大うねり高さ、反り量、荷重負荷試験結果は表1に示す通りであった。

【0060】

【表1】

	最大うねり 高さ (μm)	反り量 (%)	荷重負荷試験結果* 割れ枚数 : 割れ発生頻度 (%)
実施例 1	20	0.01	20 枚中 0枚: 0 %
2	15	0.004	10 枚中 0枚: 0 %
3	30	0.1	5 枚中 0枚: 0 %
4	100	0.08	5 枚中 0枚: 0 %
比較例 1	150	0.3	5 枚中 4枚: 80 %
2	6 (mm)	(測定不能)	4 枚中 4枚: 100 %

* 1 : 本文記載の方法

【0061】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、600cm²以上の面積を有する大版で且つ厚みが1mm以下といった薄肉でありながら、優れた平坦度を有しており、うねりと反りが小さく、且つ耐荷重強度や耐たわみ強度に優れ、従来材に比べて格段に大版で形状特性と強度特性に優れた大版セラミックスシートを提供し得ることになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る大版セラミックスシートの製法を

例示する説明図である。

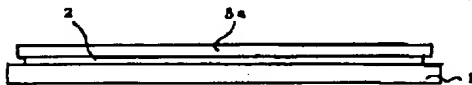
【図2】本発明に係る大版セラミックスシートの他の製法を例示する説明図である。

【図3】本発明に係る大版セラミックスシートの更に他の製法を例示する説明図である。

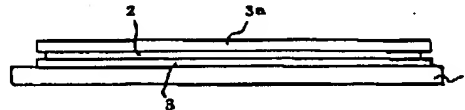
【符号の説明】

- 1 断熱性セッター
2 大版セラミックスグリーンシート
3, 3a 多孔質シート

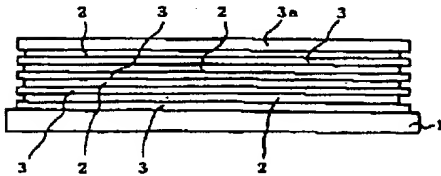
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. *

C 0 4 B 35/64

H 0 1 M 8/02

識別記号

庁内整理番号

K 9444-4K

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 35/48
35/64

Z
G
J

(72)発明者 八坂 哲也

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内